DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014180148
WPI Acc No: 2002-000845/200201
XRAM Acc No: C02-000410
XRPX Acc No: N02-000626

Ink jet recording material comprising substrate, and ink receiving layer comprising binder and fine particles of pigment(s) from silica, aluminosilicate, alpha-, theta-, delta- or gamma-aluminas

Patent Assignee: OJI PAPER CO (OJIP)
Inventor: ENDO E; KITAMURA R; MUKOYOSHI S; OSHIMA K; TAKAHASHI T; TSUCHIDA T; OHSHIMA K
Number of Countries: 028 Number of Patents: 004
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 1120281	A1	20010801	EP 2001300682	A	20010125	200201	B
JP 2001277712	A	20011010	JP 2000280504	A	20000914	200201	
US 20010016249	A1	20010823	US 2001769318	A	20010126	200201	
JP 2001341412	A	20011211	JP 2000280557	A	20000914	200213	

Priority Applications (No Type Date): JP 2000280557 A 20000914; JP 200019758 A 20000128; JP 200086939 A 20000327; JP 2000280504 A 20000914
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 1120281	A1	E	60	B41M-005/00	

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001277712	A		23	B41M-005/00	
US 20010016249	A1			B41M-005/00	
JP 2001341412	A		23	B41M-005/00	

Abstract (Basic): EP 1120281 A1

NOVELTY - An ink jet recording material has a substrate, and an image-recording stratum on at least one surface of the substrate. The stratum is formed from ink receiving layer(s) comprising a binder and pigment particles dispersed in the binder. The fine particles of pigment(s) comprise silica, aluminosilicate, alpha,theta, delta or gamma-aluminas and having an average particle size of at most1.

USE - For recording ink images.

ADVANTAGE - The invention can record ink images having high color density, clarity, water resistance moisture resistance, and resistance to blotting of the ink. It has a high surface smoothness and a satisfactory gloss. The recorded ink images are comparable in sharpness and clarity to the silver-salt type photographic images.

pp; 60 DwgNo 0/3

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Components: The fine particles of the alumina compounds are in the form of secondary particle having an average secondary particle size of at most 500 nm, and consisting of primary particles agglomerated with each other. The fine particles of the alumina compounds are a product of hydrolysis of an aluminum alkoxide and have a content of at least 99.99 wt.% aluminum oxide (Al_2O_3). The image-recording stratum has at least one ink receiving inside layer formed on the substrate and an ink receiving outermost layer formed on the outer surface of the ink receiving layer. The ink receiving inside layer contains fine particles of gel-method silica. The ink receiving outermost layer contains fine pigment particles of alumina or silica compounds, and further contains cationic compound. The fine pigment particles are fine particles of at least one of fumed silica, amorphous silica, aluminas, or alumina hydrates. The

substrate exhibits non-absorbing property for aqueous liquids. The substrate is formed from laminate paper sheets comprising a support sheet consisting of a paper sheet and at least one air-impermeable coating layer formed on the support sheet and comprising polyolefin resin.

Preferred Properties: The fine particles of the alumina compounds have a Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific area of 50-300, preferably 180-300 m2/g, and a pore volume of 0.2-1.0 ml/g. The ink receiving outermost layer exhibits a 75 degrees specular surface gloss of at least 30 %. The ink receiving inside layers are porous particles, each having fine pores with an average pore size of at most 20 nm.

POLYMERS - Preferred Materials: The binder comprises polyvinyl alcohol, partially saponificated polyvinyl alcohols, acetacetylated polyvinyl alcohols, silyl-modified polyvinyl alcohols, cation-modified polyvinyl alcohols, or anion-modified polyvinyl alcohols.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: The ink receiving layer further comprises a light resistance-enhancing agent for images comprising at least one of phenolic compounds, boric acid, borate salts, or cyclodextrin compounds. The phenolic compounds are hydroquinone compounds, pyrocatechol compounds, or phenolsulfonic acid compounds. The cyclodextrin compounds are alpha-cyclodextrin, beta-cyclodextrin, alkylated cyclodextrin, hydroxyalkylated cyclodextrin, or cation-modified cyclodextrin, preferably gamma-cyclodextrin.

Preferred Compositions: The content of the image light resistance enhancing agent in the ink receiving layer is 0.1-10 g/m2.

Title Terms: INK; JET; RECORD; MATERIAL; COMPRISE; SUBSTRATE; INK; RECEIVE; LAYER; COMPRISE; BIND; FINE; PARTICLE; PIGMENT; SILICA; ALUMINOSILICATE; ALPHA; THETA; DELTA; GAMMA
Derwent Class: A97; E19; G05; P42; P75; T04
International Patent Class (Main): B41M-005/00
International Patent Class (Additional): B05C-005/00; B05C-005/02; B05D-001/26; B05D-005/04; B05D-007/00
File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07F; A99-A; E31-P02D; E31-P03; E34-C02; G05-F03
Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02E
Chemical Fragment Codes (M3):
  01 B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M782 M904 M905 Q130 Q332 Q338 R024 R043 R01694-K R01694-M R01694-U
  02 A313 A940 B114 B701 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M782 M904 M905 Q130 Q332 Q338 R024 R043 R16401-K R16401-M R16401-U
  03 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M782 M904 M905 M910 Q130 Q332 Q338 R024 R043 R01544-K R01544-M R01544-U
  04 A313 A940 A950 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M782 M904 M905 Q130 Q332 Q338 R024 R043 R04629-K R04629-M R04629-U RA03Z6-K RA03Z6-M RA03Z6-U
Derwent Registry Numbers: 1544-U; 1694-U
Specific Compound Numbers: R01694-K; R01694-M; R01694-U; R16401-K; R16401-M ; R16401-U; R01544-K; R01544-M; R01544-U; R04629-K; R04629-M; R04629-U; RA03Z6-K; RA03Z6-M; RA03Z6-U
Key Word Indexing Terms:
  01 107016-0-0-0-CL, USE 135365-0-0-0-CL, USE 92-0-0-0-CL, USE 205530-0-0-0-CL, USE

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2001－341412
（P2001－341412A）
(43)公開日　平成13年12月11日(2001.12.11)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ	テーマコード゛（参考）
Ｂ４１Ｍ　5/00		Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ　２Ｈ０８６

審査請求　未請求　請求項の数15　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2000－280557(P2000－280557)
(22)出願日　平成12年９月14日(2000.9.14)
(31)優先権主張番号　特願2000－86939(P2000－86939)
(32)優先日　平成12年３月27日(2000.3.27)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000122298
王子製紙株式会社
東京都中央区銀座４丁目７番５号
(72)発明者　遠藤　江梨子
東京都江東区東雲１丁目10番６号　王子製紙株式会社東雲研究センター内
(72)発明者　北村　龍
東京都江東区東雲１丁目10番６号　王子製紙株式会社東雲研究センター内
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬　（外４名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　インクジェット記録体

(57)【要約】
【課題】　耐光性に優れ、色濃度、均一性及び耐にじみ性の高いインク画像を記録できるインクジェット記録体の提供。
【解決手段】　基材上に形成されたインク受容層の少なくとも最外側層にバインダと平均粒子径が１μｍ以下の微細顔料粒子とを含有させ、かつインク受容層の少なくとも１層にフェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩、及びシクロデキストリンの１種以上からなる画像耐光性向上剤を含有させる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】 基材と、この基材の少なくとも１面上に形成されたインク受容層とを含み、
前記インク受容層が、１μm以下の平均粒子径を有する微細顔料粒子とバインダとを含み、かつフェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩及びシクロデキストリン化合物から選ばれた少なくとも１種からなる画像耐光性向上剤を含有している、ことを特徴とするインクジェット記録体。
【請求項２】 基材と、この基材の少なくとも１面上に形成され、かつ互いに積層された複数のインク受容層からなる複合インク受容層とを含み、
前記複数のインク受容層のうち、最外側に位置する最外側インク受容層が、１μm以下の微細顔料粒子とバインダとを含み、
前記複数のインク受容層のうちの少なくとも１層が、フェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩、及びシクロデキストリンから選ばれた少なくとも１種からなる画像耐光性向上剤を含む、
ことを特徴とするインクジェット記録体。
【請求項３】 前記微細顔料粒子が、３～４０nmの平均一次粒子径を有する複数の一次粒子の凝集体からなり、かつ１μm以下の平均二次粒子径を有する二次粒子の形状を有している、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項４】 前記フェノール化合物が、ヒドロキノン化合物、ピロカテコール化合物、及びフェノールスルホン酸化合物から選ばれる、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項５】 前記シクロデキストリン化合物が、α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリン、アルキル化シクロデキストリン、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリン及びカチオン変性シクロデキストリンから選ばれる、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項６】 前記シクロデキストリン化合物が、γ－シクロデキストリンである、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項７】 前記画像耐光性向上剤が、その溶液を前記インク受容層上に塗布し、乾燥することによって、前記インク受容層に含有されている、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項８】 前記画像耐光性向上剤の含有量が、０．１～１０g／m² である、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項９】 前記微細顔料粒子が、フュームドシリカ、非晶質シリカ、アルミナ及びアルミナ水和物から選ばれた少なくとも１種の微細粒子である、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項１０】 前記フュームドシリカ粒子が、３～５０nmの平均一次粒子径を有する複数の一次粒子の凝集体からなり、かつ、３００nm以下の平均二次粒子径を有する、請求項９に記載のインクジェット記録体。
【請求項１１】 前記微細顔料粒子及びバインダを含むインク受容層が、さらにカチオン性有機化合物を含有する、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項１２】 前記バインダが水溶性高分子化合物、共役ジエン化合物の共重合体のラテックス、ビニル共重合体のラテックス、水分散性アクリル樹脂、水分散性ポリエステル樹脂、及び水分散性ポリウレタン樹脂から選ばれた少なくとも１種を含む、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項１３】 前記バインダが、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、及びアニオン変性ポリビニルアルコールから選ばれた少なくとも１種を含む、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項１４】 前記基材が、非インク吸収性材料からなる、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【請求項１５】 前記インク受容層表面が３０％以上の７５度表面光沢度を有する、請求項１又は２に記載のインクジェット記録体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録体に関し、特にインクジェット記録適性に優れ、印字部の耐光性が著しく改善されかつ光沢にも優れたインクジェット記録体に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】水性インクを微細なノズルから記録体に向って噴出し、記録体面上に画像を形成させるインクジェット記録方式は、記録時の騒音が少なく、フルカラー化が容易であること、高速記録が可能であること、及び、他の印刷装置より記録コストが安価であること等の理由により、端末用プリンタ、ファクシミリ、プロッタ、あるいは帳票印刷などで広く利用されている。一方、プリンタの急速な普及や高精細・高速化、さらにはデジタルカメラの登場により、記録体側にも高度な特性が要望されるようになった。すなわち、吸収性、記録濃度、耐水性、および耐光性に優れ、かつ、銀塩方式の写真に匹敵する画質と保存性を兼ね備えた記録体の実現が強く求められている。さらにより記録製品を写真調にするために、高い光沢性も要望されている。
【０００３】一般的に光沢性を付与する方法としては、スーパーカレンダーなどの装置を用い、記録体を圧力や温度をかけたロール間に通紙することにより塗工層表面を平滑化する方法が知られている。しかしながら、このような方法では、得られる光沢性が不十分なうえに、塗

工層内に分布しているインク吸収性空隙が減少してしまうため、結果としてインク画像ににじみという現象が生じてしまう。

【0004】また、光沢性・平滑性を有するプラスチックフィルム、または樹脂被覆紙からなる支持体の上に澱粉、ゼラチン、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のインク吸収性樹脂を含むインク受容層を設ける方法が数多く提案されている。このような構成を有する記録体は高い光沢性を示すけれども、インクの吸収及び乾燥が遅いため、ハンドリング性が悪く、しかもインク吸収ムラが発生しやすく、さらに、耐水性及び耐カール性も劣るという問題があった。

【0005】これらの問題を解決するための手段として、インク受容層として、超微粒子顔料を主成分として含む塗膜が提案されている（特開平８－６７０６４号公報、特開平８－１１８７９０号公報、特開平９－２８６１６２号公報、特開平１０－２１７６０１号公報等）。これらの提案のうち、粒子径の小さなコロイダルシリカを用いる方法（特開平８－６７０６４号公報、特開平８－１１８７９０号公報等）は、或る程度の光沢性、耐水性を得るためには有効なものであるが、コロイダルシリカは一次粒子であるため、一次粒子間にインク吸収に有効な十分な空隙が形成されず、このため、インク吸収性は依然として満足できるものではなかった。

【0006】表面光沢の高い用紙として、湿潤塗工層を鏡面を有する加熱ドラム面に圧着して乾燥することにより、その鏡面を写し取る方法によって得られる、いわゆるキャスト塗工紙が知られている。このキャスト塗工紙は、スーパーキャレンダー仕上げされた通常の塗工紙に比較して高い表面光沢と、より優れた表面平滑性を有し、優れた印刷効果が得られ、このために高級印刷物等の用途に専ら利用されている。しかし、このキャスト塗工紙をインクジェット記録体として利用した場合、種々の難点を生起する。

【0007】すなわち、一般に従来のキャスト塗工紙は、その塗工層を構成する顔料組成物中に含まれる接着剤等の成膜性物質が、キャストコーターの鏡面ドラム表面を写し取ることにより高い光沢性を発現する。他方、この成膜性物質の存在は塗工層の多孔性を失わせ、インクジェット記録時のインクの吸収性を極端に低下させる等の問題を生起させている。このインク吸収性を改善するには、キャスト塗工層に、インクを容易に吸収できるようにポーラス構造を形成することが重要であり、そのためには成膜性を低下させることが必要となる。しかし、成膜性物質の含有量を減らすことにより、結果として得られる記録層の白紙光沢が低下するという問題を生ずる。上記の如く、キャスト塗工紙において、その表面光沢とインクジェット記録適性の両方を、同時に満足できるレベルに保持することは極めて困難であった。

【0008】上記問題を解決する方法として、顔料および接着剤を主成分とする記録層を設けた原紙上に、４０℃以上のガラス転移点を有する共重合体組成物を主成分として含む塗工液を塗工してキャスト用塗工層を形成せしめ、該キャスト用塗工層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接させて乾燥・仕上げすることにより、優れた光沢とインク吸収性とを兼ね備えたインクジェット記録用キャスト紙が得られることが、特開平７－８９２２０号公報に開示されている。さらに、特開平２－２７４５８７号公報及び特開平１０－２５０２１８号公報には、キャスト塗工層中に、超微粒無機コロイド粒子を配合することが提案されている。

【0009】しかしながら、近年インクジェット記録の高速化、記録画像の高精細化、及びフルカラー化などによる用途の拡大に伴い、記録体に対しさらに高画質、高記録濃度、高保存性などの品質が望まれてきており、例えば銀塩方式の写真用印画紙に匹敵する様な記録品質、保存性が求められている。このような要求を満たすには、先に提案した技術はまだ十分ではない。特に、上記の、光沢およびインクジェット記録適性に優れたインクジェット用紙の場合でも、太陽光、室内光（蛍光灯等）に暴露された場合、印字部が退色するという問題は未だ解決されていない。

【0010】インクジェット記録用紙に各種材料を含有させ、耐光性を付与する技術が多数提案されている。例えば、特開昭５７－８７９８８号公報には、少なくとも一成分として紫外線吸収剤を含むことを特徴とするインクジェット記録用紙が開示されており、特開昭６１－１４６５９１号公報では、水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体がヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体が開示されており、特開平４－２０１５９４号公報では、基材と、この基材上に設けられたインク受容層とを有する被記録材において、前記インク受容層が遷移金属化合物の超微粒子状粉体を含有することを特徴とする被記録材が開示されている。これらの記録体においては、一応の耐光性改良効果が得られているが、しかし、インク吸収性が不十分であり、耐光性においても、退色後の色バランスが崩れるなどの問題がある。

【0011】特開平１－２４１４８７号公報には、ポリビニルアルコールおよびカチオン性水溶性樹脂よりなる樹脂バインダー１００重量部に対し、耐光性向上添加剤としてフェノール性水酸基を有する化合物０．１～３０重量部が配合されている皮膜を基材シートの表面上に設けてなる水性インク記録用被記材が開示されているが、その耐光性向上効果は不十分であった。また、特開平８－１３２７２７号公報では、ポリビニルアルコールと塩化カルシウムとの金属錯体を含むインク受容層が開示されており、特開平９－２９０５５６号公報では、乾燥付

着量０．２～２．０ｇ／ｍ² の硫酸マグネシウムを支持体に付着させてなるインクジェット記録シートが開示されている。これらの記録体は、退色後の色バランスは比較的良好であるが、画像の色濃度の残存率が不足し、実用できるレベルではなかった。

【００１２】特開平１０－１９３７７６号公報には、退色防止剤として画像安定剤及び紫外線吸収剤から選ばれる１種を含有することを特徴としたインクジェット記録体が提示されている。ただし退色防止剤によってはインク吸収性を低下させる傾向を有するものがあり、また耐光性も十分とはいえないものであった。特開平１１－２０３０６号公報および特開平１１－１９２７７７号公報には、耐水性の向上のためにインク受容層に架橋剤としてホウ酸またはホウ砂を含有させたインクジェット記録用紙が開示されているが、光沢および耐光性との両立については十分ではなかった。特開２０００－７３２９６号公報には、多孔質層にホウ砂を含有させて環境変化に対して形状（カール状態）の変化を小さくした紙が開示されているが、光沢を得るには十分でなかった。特開平１１－２６３０６５号公報には、インク受容層にシクロデキストリンを含有させ、ドットの再現性、解像力、色再現性、発色性および顔料インク適性に優れたマットタイプのインクジェット記録用シートが、特開平１１－２８６１７２号公報には、インク受容層にシクロデキストリンを含有させた記録シートにより耐光性を向上させることが開示されているが、これらの記録シートの光沢は十分でなかった。

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、印字濃度、記録画質等のインクジェット記録適性に優れ、さらに画像の耐光性が高く、しかも光沢性に優れたインクジェット記録体を提供しようとするものである。

【００１４】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録体（１）は、基材と、この基材の少なくとも１面上に形成されたインク受容層とを含み、前記インク受容層が、１μｍ以下の平均粒子径を有する微細顔料粒子とバインダとを含み、かつフェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩及びシクロデキストリン化合物から選ばれた少なくとも１種からなる画像耐光性向上剤を含有している、ことを特徴とするものである。本発明のインクジェット記録体（２）は、基材と、この基材の少なくとも１面上に形成され、かつ互いに積層された複数のインク受容層からなる複合インク受容層とを含み、前記複数のインク受容層のうち、最外側に位置する最外側インク受容層が、１μｍ以下の微細顔料粒子とバインダとを含み、前記複数のインク受容層のうちの少なくとも１層が、フェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩、及びシクロデキストリンから選ばれた少なくとも１種からなる画像耐光性向上剤を含む、ことを特徴とするものである。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記微細顔料粒子が、３～４０nmの平均一次粒子径を有する複数の一次粒子の凝集体からなり、かつ１μｍ以下の平均二次粒子径を有する二次粒子の形状を有していることが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記フェノール化合物は、ヒドロキノン化合物、ピロカテコール化合物、及びフェノールスルホン酸化合物から選ばれることが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記シクロデキストリン化合物が、α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリン、アルキル化シクロデキストリン、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリン及びカチオン変性シクロデキストリンから選ばれることが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記シクロデキストリン化合物が、γ－シクロデキストリンであることが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記画像耐光性向上剤が、その溶液を前記インク受容層上に塗布し、乾燥することによって、前記インク受容層に含有されていることが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記画像耐光性向上剤の含有量が、０．１～１０ｇ／ｍ² であることが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記微細顔料粒子が、フュームドシリカ、非晶質シリカ、アルミナ及びアルミナ水和物から選ばれた少なくとも１種の微細粒子であることが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記フュームドシリカ粒子が、３～５０nmの平均一次粒子径を有する複数の一次粒子の凝集体からなり、かつ、３００nm以下の平均二次粒子径を有することが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記微細顔料粒子及びバインダを含むインク受容層が、さらにカチオン性有機化合物を含有することが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記バインダが、水溶性高分子化合物、共役ジエン化合物の共重合体のラテックス、ビニル共重合体のラテックス、水分散性アクリル樹脂、水分散性ポリエステル樹脂、及び水分散性ポリウレタン樹脂から選ばれた少なくとも１種を含むことが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記バインダが、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、及びアニオン変性ポリビニルアルコールから選ばれた少なくとも１種を含むことが好ましい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記基材が、非インク吸収性材料からなるものであってもよい。本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）において、前記インク受容層表面が３０％以上の７５度表面光沢度を有するこ

とが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】インクジェット記録画像の光による退色は、記録画像に高い色濃度を付与する目的、あるいは表面光沢を向上させる目的の下に、インク受容層に微細な顔料を使用したインクジェット用紙の場合に、特に顕著に現われる傾向があることが判明した。このような現象の理由はインク受容層の透明性が高く、光を透過しやすいことにあるものと推定される。すなわち、高いインクジェット記録特性、光沢を得るためには、後に述べる様な、粒子径が１μm以下の微細顔料粒子、特に複数個の一次粒子が凝集して成形された二次粒子の粒子径が１μm以下の微細顔料、とりわけ一次粒子径が４～３０nmで二次粒子径が１μm以下の微細顔料を使用することが好ましいが、このような微細顔料を使用した場合、記録されたインク画像の耐光性が低くなるという傾向がある。

【0016】本発明者等は、画像の品位および光沢を低下させることなく、画像の耐光性を改善する方法を種々検討した結果、インク受容層中に、フェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩およびシクロデキストリン化合物から成る群から選ばれた少なくとも１種の化合物を画像耐光性向上剤として含有させることにより著しい効果があることを見出した。

【0017】インク中に含まれる染料は、インク受容層のできるだけ表面付近に定着させた場合に、また２層以上インク受容層が２層以上の積層構造を有する場合には、その最外層中に多く定着させた場合に、高い記録濃度が得られる。この場合には、画像耐光性向上剤もインク受容層最上層中に含有させるのが好ましい。

【0018】インク受容層中に、フェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩およびシクロデキストリン化合物から成る群から選ばれた少なくとも１種の化合物を画像耐光性向上剤として含有させるためには、インク受容層形成用塗工液中に該化合物を予め配合しておいて、塗工することができる。ただし、画像耐光性向上剤の有効量を配合した場合、得られるインク受容層の強度や耐水性が低下する傾向がある。また、画像耐光性向上剤の成分、特にホウ酸、ホウ酸塩は、それを塗工液中に配合すると、凝集や増粘を生起して塗工が困難となる場合が生じる。特に、接着剤成分として、水酸基含有の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコール類を用いると、それと顔料粒子との接着力が高いため、高いインク吸収性と高い塗工層強度との両方を得ることができる。しかしこのような接着剤を配合した場合、これらの接着剤とホウ酸又はホウ酸塩と架橋反応を起こし易く、粘度上昇が著しくなり、塗工が困難となる。この場合、顔料と接着剤とを主成分として含む塗工層を設け、その表面にホウ酸、ホウ酸塩およびシクロデキストリン化合物から成る群から選ばれた少なくとも１種の化合物からなる画像耐光性向上剤を含有する溶液を塗工することによりインク受容層中にそれを含有させることができる。この場合、塗工層を一旦塗設した後、乾燥後あるいは未乾燥の状態でその上に該溶液を塗布することができる。

【0019】本発明のインクジェット記録体（１）又は（２）に用いられるフェノール化合物とは、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシベンゼンスルホン酸及びその水溶性塩、ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸及びその水溶性塩、モノヒドロキシベンゼンスルホン酸及びその水溶性塩、ヒドロキシ安息香酸、及びその水溶性塩、スルホサリチル酸及びその水溶性塩、アルブチン、モノナフトール、モノナフトールスルホン酸及びその水溶性塩、ジナフトール、ジナフトールスルホン酸及びその水溶性塩などを包含し、好ましくは、ヒドロキノン、ヒドロキノンスルホン酸塩、ヒドロキノンジスルホン酸塩、ピロカテコール、ピロカテコール－３，５－ジスルホン酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、スルホサリチル酸塩、ヒドロキシベンゼンスルホン酸塩、アルブチン、各種ナフトール類などが挙げられる。特にヒドロキノン誘導体、ピロカテコール誘導体、フェノールスルホン酸塩より選ばれることで、より優れた耐光性が得られる。とりわけ、ピロカテコール－３，５－ジスルホン酸塩（ナトリウム塩は別名タイロン）、ｐ－ヒドロキシベンゼンスルホン酸塩、ヒドロキノン－β－Ｄ－グルコシド（アルブチン）を選択することで、より耐光性に優れた記録体が得られる。さらに、フェノール化合物と、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛などの各種塩類、例えば硝酸塩、硫酸塩、りん酸塩、りん酸水素塩、クエン酸塩、プロピオン酸塩、塩化物などとを併用することも可能であり、２価以上の金属塩、とりわけ、マグネシウム、又はカルシウムの塩化物を選択することで、より耐光性に優れた記録体が得られる。これらを含有させることにより耐光性が大幅に向上する理由は明らかでないが、光照射に弱いインクジェット記録用染料がなんらかの形で安定・保護されるためではないかと考えられる。

フェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩、シクロデキストリン化合物

ホウ酸及びホウ酸塩としては、下記のものが挙げられる。オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、オルトホウ酸塩、二ホウ酸塩、メタホウ酸塩、四ホウ酸塩、五ホウ酸塩、八ホウ酸塩など。造塩用金属としては、アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウム、バリウムなど）などを用いることができる。シクロデキストリン化合物としては、下記のものが挙げられる。α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリン、アルキル化シクロデキストリン、ヒドロキシアルキル化シクロデキストリン、及びカチオン変性シクロデキストリンなど。これらの内、γ－シクロデキストリンは

水溶性が高く、インク受容層内に効率良く含有させることができるため、特に実用に適している。

【0020】これらの画像耐光性向上剤の含有量は、インクジェット記録体に対し、0．1～10g／m² であることが好ましく、より好ましくは0．25～5g／m² であり、さらに好ましくは0．5～2．5g／m² である。画像耐光性向上剤の含有量が0．1g／m² 未満では、所望の耐光性改善の効果を十分に得られないことがあり、またそれが10g／m² を超える大量で用いられると、インク吸収性や記録画質、記録濃度（印字濃度）、塗工膜の強度、及び耐水性、並びに印字部耐水性が低下することがあり、また所望の光沢が得られ難くなることがある。

【0021】基材について下記に詳細に説明する。

［基材］本発明において使用する基材は、吸収性基材、非吸収性基材のいずれでもよい。吸収性基材を用いた場合は、基材自体がインク吸収性を有するため、インク受容層の塗工量を節減することができる。また、後述する様に、キャスト法等の転写方式により、最外層を形成する場合、基材に通気性があるため、製造が容易になる。非吸収性基材を用いた場合は、記録体のコックリング防止性のすぐれたものが得られる。また表面平滑性、表面光沢性を向上させるなどの観点からは、プラスチックフィルム類や写真印画紙用紙（RC紙）の様な樹脂被覆紙を用いることが好ましい。プラスチックフィルム類やRC紙を用いた場合、キャスト転写方式によらなくても、高い表面光沢を得ることができる。また、RC紙を使用した場合、写真印画紙と同等の風合いが得られる。

【0022】（吸収性基材）吸収性基材としては、例えば、上質紙（酸性紙、中性紙）、アート紙、コート紙、キャスト塗工紙、クラフト紙、含浸紙などを例示できる。高平滑性、銀塩写真ライクな風合い（特に白色度、手触り）などを望む場合は、RC紙用原紙等の高平滑、高緊度（密度）の紙を用いることが好ましい。吸収性基材として用いられる紙基材につき詳細に説明する。紙基材は木材パルプと必要に応じ顔料を主成分として構成される。木材パルプは、各種化学パルプ、機械パルプ、再生パルプ等を使用することができ、これらのパルプは、紙力、抄紙適性等を調整するために、叩解機により叩解度を調整できる。パルプの叩解度（フリーネス）には特に限定はないが、一般に250～550ml（CSF：JISP－8121）程度のものが用いられる。

【0023】紙基材に不透明性等を付与したり、インク吸収性を調整する目的で顔料を配合する。紙基材用顔料として、炭酸カルシウム、焼成カオリン、シリカ、酸化チタン等が使用できる。この場合、顔料の配合量は1～20％程度であることが好ましい。顔料の配合量が多すぎると紙力が低下するおそれがある。紙基材用助剤としてサイズ剤、定着剤、紙力増強剤、カチオン化剤、歩留り向上剤、染料、蛍光増白剤等を添加することができる。さらに、抄紙機のサイズプレス工程において、デンプン、ポリビニルアルコール、カチオン樹脂等を塗布・含浸させ、紙基材の表面強度、サイズ度等を調整できる。サイズ度は1～200秒程度が好ましい。サイズ度が過度に低いと、塗工時に皺が発生する等操業上の問題を生ずることがあり、それが過度に高いと得られる紙基材のインク吸収性が低下したり、印字後にカールやコックリングが著しく生起する場合がある。紙基材の坪量は、特に限定はないが、20～400g／m² 程度である。また、紙の厚さは20～400μm程度、緊度は0．6～1．2程度であることが好ましい。

【0024】（非吸水性基材）本発明のインクジェット記録体の非吸水性基材としては、例えば、透明又は不透明のセロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレンなどのプラスチックフィルム類、あるいは吸水性又は非吸水性のプラスチックフィルム類、樹脂フィルム、合成紙、パルプを主成分とする基材（例えば、上質紙、中性紙、印画紙原紙、アート紙、コート紙、キャスト塗工紙、クラフト紙、含浸紙等）などを、非吸水性樹脂で被覆して作製された樹脂被覆体などが適宜使用される。非吸水性被覆樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂など、及びそれらの混合物を主成分とするものを用いることができる。ポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂などがある。ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエステル系生分解性樹脂などがある。

【0025】プラスチックフィルム類、及び樹脂被覆体（被覆される基材あるいは被覆樹脂）に、その白色度を向上させ、及び／又はその隠蔽性を向上させる目的で、白色顔料（好ましくは酸化チタン顔料、炭酸カルシウム、合成シリカ、あるいはこれらを併用したもの）を含有させることも可能である。上記目的達成のためには酸化チタン顔料を用いることがもっとも好ましい。他の白色顔料としては、合成シリカ、酸化亜鉛、タルク、カオリンなど公知公用の顔料が使用できる。

【0026】プラスチックフィルム類は高価であり、また銀塩写真ライクな風合い（特に白色度、手触り）が得られにくいため、主成分がパルプからなり高平滑性を有する上質紙、印画紙原紙、アート紙、コート紙又は、キャスト塗工紙を、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂など、またはそれらの混合物を主成分とする樹脂を用いて、高平滑性を有するように被覆した樹脂被覆紙を使用することが好ましい。

【0027】特に、印画紙原紙を、ポリエチレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂により高平滑性を有するよ

うに被覆して得られた樹脂被覆紙（RC紙）を用いることが特に好ましい。樹脂被覆は、熱溶融した樹脂、例えばポリオレフィン系樹脂をダイヘッドより押し出し、基紙表面を塗工し、直ちにクーリングロールで冷却・固化することにより行われる。インク受容層を設ける側の樹脂被覆層は、高平滑性を得るため、鏡面あるいはそれに準ずる平滑面を有するクーリングロールを使用することが好ましい。また、写真印画紙調の風合い（特に手触り感）を得るため、及び記録体のカールを防止するためなどの理由により、記録面と反対側の面（裏面）にもポリエチレン系樹脂あるいはその他のポリオレフィン系樹脂による被覆を施すことが好ましい。裏面被覆層は、本発明のインクジェット記録体に印画紙の風合いを持たせるため、およびプリンター搬送性を向上させるために、マット面にするのが好ましく、このマット面の形成にはマット面を有するクーリングロールを使用するのが良い。

【0028】被覆層の厚さには特に限定はないが、4～100μmの範囲にすることが好ましく、より好ましくは5～50μmであり、更に好ましくは7～35μmである。この厚さが薄すぎると被覆の効果が不足することがあり、またそれが厚すぎると風合いが不良になることがある。記録体のカール発生を防止するために、記録面と裏面の被覆の厚さを調整したり、被覆樹脂の種類を適宜に選択してもよい。被覆樹脂に白色顔料、好ましくは酸化チタン顔料、炭酸カルシウム、合成シリカ、あるいはこれらの2種以上の混合物を含有させてもよい。酸化チタン顔料を用いることがもっとも好ましい。

【0029】基材として、非吸収性基材を用いた場合、基材の記録面側表面と、記録層との密着性を高める目的で、基材に予め密着処理、又は接着処理を施しておくこともできる。特に樹脂被覆紙を用いた場合、これにコロナ放電処理を施すこと、及び／又はゼラチン、ポリビニルアルコールなどによるアンダーコート層を設けることが好ましい。

【0030】基材裏面に、搬送性向上、帯電防止及びブロッキング防止などの処理を施すことも可能である。裏面処理は化学的処理、あるいはコート層などの他の構成層の追加を包含する。また、裏面に粘着剤層を設け剥離シートと貼り合せて粘着シートとすることもできる。さらに裏面には、磁気記録層、インクジェット記録層、インクジェット以外の各種印刷用塗工層、マグネット層その他の塗工層、処理層を設けることも適宜可能である。これらの処理や塗工は、基材に本発明のインク受容層を設ける前に施してもよいし、その後に施してもよい。

【0031】基材表面の平滑度には特に限定はないが、高光沢、高平滑な記録層面を得るためには、基材表面の平滑度が300秒（王研式、J. TAPPI No. 5）以上であることが好ましい。さらに、基材の不透明度にも特に限定はないが、得られる記録体において写真印画紙ライクな風合い（特に視感白色度）を得るためには、基材の不透明度（JIS P8138）は85%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。

【0032】［インク受容層］次にインク受容層について述べる。インク受容層は、顔料と接着剤を主成分として含有する。また、インク定着性（印字耐水性、発色性）を向上させるために、インク受容層中にカチオン性化合物が含有されることが好ましい。カチオン性化合物は、インク受容層が2層以上の多層構成を有する場合、少なくともその内の1層に含有されれば良いが、印字濃度を高くするためには、できるだけ外側の層、できれば最外層に配合されることが好ましい。本発明では、多層構成を有するインク受容層の少なくとも1層中にフェノール化合物、ホウ酸、ホウ酸塩およびシクロデキストリン化合物から成る群から選ばれた少なくとも1種の化合物からなる画像耐光性向上剤を含有させるが、カチオン樹脂が多量に配合される層には、画像耐光性向上剤が多量に含有されることが好ましい。

【0033】（顔料）本発明において、インク受容層中に含まれる顔料とし、具体的には、カオリン、クレー、焼成クレー、非晶質シリカ（無定形シリカ）、酸化亜鉛、アルミナ（酸化アルミニウム）、水酸化アルミニウム、アルミナ水和物（擬ベーマイト等）、炭酸カルシウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ゼオライト、合成ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、合成スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、ハイドロタルサイト等の一般塗工紙製造分野で公知公用の各種顔料を用いることができる。これらは、1種単独で用いられてもよく、或は2種以上を併用してもよい。これら顔料の中でも、透明性、インク吸収性の高い非晶質シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、及び／又はゼオライトを主成分として使用することが好ましい。

【0034】（微細顔料）高い印字濃度および高光沢を得るために、本発明のインク受容層、特に最外側層には、平均粒子径が1μm以下の微細顔料が含有されていることが好ましい。このような微細顔料としては、例えば、コロイダルシリカのような微細な一次粒子でもよいが、好ましくは複数個の一次粒子が凝集して形成された二次粒子の形態の微細粒子が用いられ、特に平均一次粒子が3～40nm、平均二次粒子径が1μm以下の微細顔料二次粒子を使用すると得られるインク受容層のインクの吸収性及び定着性が著しく向上する。

【0035】上記の微細顔料は、一次粒子、好ましくは平均一次粒子径3～40nmの一次粒子が凝集して形成され、1μm以上の平均粒子径を有する二次粒子を粉砕・分散して得ることができる。この様な二次粒子として具体的には、カオリン、クレー、焼成クレー、フュームドシリカ、非晶質シリカ（無定形シリカ）、酸化亜鉛、アルミナ（酸化アルミニウム）、アルミナ水和物（擬ベー

マイト等）、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ゼオライト、合成ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、合成スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、ハイドロタルサイト等の一般塗工紙製造分野で公知公用の各種顔料を用いることができる。これらは、1種単独でもしくは2種以上を混用して用いることができる。これらの中でも、透明性の高い非晶質シリカ、アルミナ、又はアルミナ水和物を用いることが好ましい。

【0036】これらの二次粒子を、平均二次粒子径が1μm以下になるまで、粉砕・分散処理する場合、例えば、数μmオーダーの二次粒子径を有する二次粒子を水等の媒体中に、一般にはその固形分濃度が5～20％程度になるよう分散させた後、これを超音波ホモジナイザー、圧力式ホモジナイザー、高速回転ミル、ローラミル、容器駆動媒体ミル、媒体撹拌ミル、又はジェットミル等に供して、機械的手段により微細化して、二次粒子径を小さくすることにより得ることができる。また必要に応じ分級してもよい。

【0037】このようにして処理された微細顔料は、一般に固形分濃度が5～20％程度のスラリーあるいはコロイド分散体として得られる。特に透明性の高い非晶質シリカとしては、平均二次粒子径が1μm以下となるように処理された、フュームドシリカ（気相法シリカ）が挙げられる。フュームドシリカは原料となる四塩化珪素の純度を蒸留により比較的高くすることができ、さらにクローズドシステムの製造工程が可能なため製造工程においても不純物の混入を防ぐことができる。このような純度の高いフュームドシリカは高印字濃度、高光沢のインク受容層を形成するために有効なものである。

【0038】また、特に透明性の高いアルミナとしては、平均二次粒子径が1μm以下となるように処理されたフュームドアルミナ及びγ－アルミナが挙げられ、透明性の高いアルミナ水和物としては、平均二次粒子径が1μm以下となるように処理された、擬ベーマイトが挙げられる。これらのアルミナやアルミナ水和物は、高い透明性に加え、その粒子形状が、板状または柱状若しくは針状を呈しているため、自己接着性が高く、またこれらを含有する塗工液を乾燥すると、表面平滑性が高い皮膜を形成することができ、その結果、表面の乱反射が少なく光沢の高いものとなる。さらに、特に高透明性アルミナ含有インク受容層は、それにカチオン性化合物を配合しなくても高いインクの定着性を示すことができる。

【0039】本発明に用いられるフュームドシリカは、平均一次粒子径が3～40nmの一次粒子により構成される平均二次粒子径が300nm以下のフュームドシリカであることが好ましい。一般的に合成シリカは原料に金属イオンなどの不純物が存在し、また製造工程においても不純物が混入される。不純物を多く含有する合成シリカは、屈折率が大きくなり透明性に劣る。本発明で使用されるフュームドシリカは、一般に四塩化珪素を酸水素炎中で（酸素と水素の炎中で）燃焼して得られる。その製造条件を変えることにより、比表面積が50～600m^2／gの範囲のシリカが得られる。フュームドシリカは、原料となる四塩化珪素を蒸留により高度に精製することで純度を比較的高くすることができる。さらにクローズドシステムにより四塩化珪素を気相中で燃焼加水分解して製造可能なため製造工程においても不純物の混入を防ぐことが可能である。このようにして製造工程での不純物の混入を抑えることにより高純度であることを利用して、特に純度が要求される半導体工業（例えば、シリコンウェハー用研磨剤、ＩＣ用研磨剤、半導体封止剤、Ｓｉ単結晶引き上げ用ルツボなど）や光通信工業（例えば、光学用石英ガラス）の分野で用いられる。本発明において用いる場合、フュームドシリカの純度は高印字濃度を得るためには、SiO_2含有量が９９．３％以上が好ましく、９９．５％以上がより好ましく、９９．８％以上が更に好ましく、９９．９％以上であることが最も好ましい。因みに湿式法シリカでは高いSiO_2含有量が得られない。例えば、市販の湿式法シリカとしてトクヤマ社製トクシールUの場合はSiO_2含有量が８５～９０％、富士デヴィソン社製サイロイド７２の場合はSiO_2含有量が９９．２％、塩野義製薬社製カープレックス＃８０の場合はSiO_2含有量が８８％、日本シリカ社製ニップシールUの場合はSiO_2含有量が９４％である。フュームドシリカの一次粒子の形状は、現存する粉体の中で最も径の小さい球状粒子である。通常、分散液中では、前記一次粒子が凝集した形で存在する。

【0040】このような純度の高いフュームドシリカを含有すると高印字濃度、高光沢を得ることが可能である。また、フュームドシリカは高分散性を有し、一般の分散方法を用いることによりnmオーダーの粒子径のシリカを得る事が可能である。さらにフュームドシリカとカチオン性化合物を混合し、機械的分散により分散あるいは粉砕したスラリー状混合物を含有する塗工液を用いることにより、高印字濃度、表面平滑性、光沢性、画像耐水性などにおいて銀塩写真に匹敵する高印字品位が得られる。

【0041】本発明において用いられるフュームドシリカは、より高印字濃度、高光沢を得るために平均一次粒子径が3～40nmの一次粒子により構成される平均二次粒径が300nm以下のものを使用するのが好ましい。300nm以下の超微細粒子は市販の顔料を機械的手段により粉砕、分散すること、つまりｂｒｅａｋｉｎｇ　ｄｏｗｎ法（塊状原料を細分化する方法）により得ることが可能である。機械的手段としては、ホモジナイザー、ナノマイザー、アルティマイザー、高速回転ミル、サンドグラインダーなどの利用があげられる。本発明における

平均粒子径は電子顕微鏡（透過型または走査型）で観察した値である（「微粒子ハンドブック」、朝倉書店、P５２参照）。

【００４２】銀塩写真と同レベルの記録濃度を得るために超微細粒子は平均粒子径３～４０nmの一次粒子が凝集してなる平均粒子径１０～３００nmの二次粒子であることがより好ましい。超微細粒子の平均二次粒子径が３００nmを超えるとインクジェット記録体の光沢性の低下や透明性低下による記録濃度の低下の恐れがある。特に、この超微細粒子は純度の高いフュームドシリカであることが好ましい。フュームドシリカは比較的弱い機械力でも超微細粒子が得られるだけでなく、屈折率が小さく、透明性が高いため、より高光沢、高印字濃度を得ることが可能である。フュームドシリカの水分散液はチキソトロピー性を有するため、外力が取り去られた静止状態では凝集体を形成する。本発明でいうフュームドシリカの平均粒子径は、５％シリカ水分散液（すでにスラリーの状態の場合は予め５％に薄める）をホモミキサーにて２０００rpm 、１０分攪拌分散した後、さらに、圧力式ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、商品名：ＧＭ－２）、圧力４００ kgf／cm²の条件で粉砕した後、そのままの分散状態での透過型電子顕微鏡で観察した粒子径である。

【００４３】本発明は印字後のインク耐水性を向上させるために、フュームドシリカはアルミナやシランカップリング剤（例えば：ｎ－２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリエトキシシラン）等によるカチオン変性後に使用してもよい。必要に応じてカチオン性樹脂を記録層中に含有させるのが好ましい。最上層に含有させるのはより好ましい。添加されるカチオン性樹脂の種類は特に限定されるものではないが、インクジェット用インクの染料のスルフォン基、カルボキシル基などと不溶な塩を形成する各種樹脂類、２級アミン、３級アミン、４級アンモニウム塩などを含有するカチオン性樹脂が挙げられる。具体例として、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアミン、モノアリルアミン塩酸塩の重合体、ジアリルアミン塩酸塩の重合体、モノアリルアミン塩酸塩－ジアリルアミン塩酸塩の共重合体、（メタ）アクリルアミドアルキル４級アンモニウム塩の重合体、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド縮合物、２級アミン・エピクロルヒドリン付加重合物、ポリエポキシアミンなどの化合物などを挙げることができる。カチオン樹脂の添加量としては、顔料１００部に対して１～４０部、好ましくは３～２５部の範囲で調整される。

【００４４】一般的に、シリカはシラノール基が表面に存在しているため電気的にマイナスを示し、カチオン性樹脂と混合することにより凝集する。平均粒子径が１μｍを超える場合はホモミキサーなどの弱い機械力で分散すれば十分であるが、平均粒子径が１μｍ以下の場合は、強い機械的粉砕力を加えることが望ましい。強い機械的粉砕は、ホモミキサーの高速回転、超音波ホモジナイザー、圧力式ホモジナイザー、アルティマイザー、ナノマイザー、高速回転ミル、ローラミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー等が挙げられる。より効果的に分散あるいは粉砕するためには圧力粉砕を用いることが好ましい。

【００４５】尚、本発明において、インク受容層は、前記特定微細顔料に加えて、他の顔料を含有していてもよい。例えば、平均粒子径が１μｍより大きい、非晶質シリカ、カオリン、クレー、焼成クレー、酸化亜鉛、酸化スズ、硫酸マグネシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、アルミナ水和物、擬ベーマイト、炭酸カルシウム、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、スメクタイト、ゼオライト、ケイ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアナミン系プラスチックピグメントなど、一般に塗工紙分野で公知公用の各種顔料を追加顔料として含んでいてもよい。この場合、高インク吸収性、高印字濃度および高光沢を得るためには、追加顔料の配合量は５０％以下であることが好ましく、さらに好ましくは２０％以下である。

【００４６】本発明でいう平均粒子径とは、全て電子顕微鏡（ＳＥＭまたはＴＥＭ）を用いて観察測定された粒子径であり、具体的に述べるならば1万～４０万倍の電子顕微鏡写真を撮り、5cm四方の面積中の粒子のマーチン径を測定し、平均したもの（「微粒子ハンドブック」（朝倉書店）のＰ５２、１９９１年等に記載されている。）である。本発明で好ましく用いられる微細顔料の平均粒子径は、１μｍ以下である。より好ましくは、１０nm～５００nmであり、さらに好ましくは１５nm～３００nmであり、さらに好ましくは２０nm～２００nmである。下述するような、カチオン性化合物により複合化された微細顔料の場合にもその好適な二次粒子径は前記と同様である。微細顔料の二次粒子の平均粒子径が１μｍを越えると、光沢層の透明性が低下し、光沢層中に定着された染料の発色性が低下し、高い印字濃度が得られ難くなる傾向がある。

【００４７】また、微細顔料は二次粒子であることが好ましいが、この場合、一次粒子の平均粒子径は、3nm以上４０nm以下であることが好ましく、より好ましくは5nm以上３０nm以下であり、さらに好ましくは7nm以上２０nm以下である。この一次粒子径が3nm未満になると、互に凝集した一次粒子間に形成される空隙が著しく小さくなり、インキ中の溶剤やインキを吸収する能力が低下し、所望とする画像品位を得ることが難しくなる。また、一次粒子径の平均が４０nmを越えると、凝集二次粒子の粒径が過大になり、インク受容層（特に最外側層）の透明性が低下し、インク受容層（特に最外側層）中に定着された染料の発色性が低下し、所望の印字濃度を得

ることが難しくなる。インク受容層（特に最外側層）中の全顔料における微細顔料の重量比率は、良好な透明性を維持するためには５０％以上であることが望ましい。全顔料中の微細顔料の重量比率が５０％未満になると、得られるインク受容層の透明性の低下が著しく、印字濃度等の画像品位が低下する場合もある。

【００４８】（カチオン性化合物の配合）インク受容層の少なくともいずれか１層中には、インク中のアニオン性染料成分を定着させるためのカチオン性化合物が配合されることが好ましい。高い印字濃度を有するインク画像を定着させるためには、インク染料をできるだけ表面近傍で定着させるのが望ましく、最外側層または最外側層に近い内側層にカチオン性化合物が配合されることが好ましい。カチオン性化合物を配合するには、前記顔料にカチオン性化合物混合すればよいが、このとき微細顔料が用いられているので、凝集が起こる場合がある。また、例えば非晶質シリカは一般にアニオン性であるため凝集が起き易い。この場合、①顔料にカチオン性化合物を添加した後、これに粉砕・分散処理を施す方法、または②顔料を或る程度粉砕・分散した後、これにカチオン性化合物を添加し、生成した凝集体をさらに粉砕・分散する方法を採用することが好ましい。この結果、顔料粒子の少なくとも一部分はカチオン性化合物と複合化した形態で存在するものと考えられる。カチオン性化合物は上述した様に、顔料粒子の粉砕・分散の過程で配合し、その少なくとも一部を複合化することが好ましいが、印字耐水性、印字濃度、印字にじみ等の品質を調整するために、カチオン化処理微細顔料に、さらにカチオン性化合物を配合してもよい。この場合、処理微細顔料が既にカチオン化されているため、更にカチオン性化合物を追加配合しても凝集が起こることは少ない。

【００４９】（カチオン性化合物）カチオン性化合物としては、カチオン性樹脂や低分子カチオン性化合物（例えばカチオン性界面活性剤等）が挙げられる。印字濃度向上の効果の点ではカチオン性樹脂を用いることが好ましく、水溶性カチオン性樹脂あるいは水性カチオン性樹脂エマルジョンとして使用できる。更にカチオン性樹脂を架橋等の手段により不溶化し、粒子状の形態としたカチオン性有機顔料を使用してもよい。このようなカチオン性有機顔料は、カチオン樹脂を重合する際、多官能性モノマーを共重合し、これを架橋して架橋樹脂とする方法、或は、反応性の官能基（水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アセトアセチル基等）を有するカチオン性樹脂に、必要に応じ架橋剤を添加し、熱、放射線等の手段により架橋樹脂する方法により製造できる。

【００５０】カチオン性化合物、特にカチオン性樹脂は、インク受容層の接着剤としての役割を果たす場合もある。カチオン性樹脂は下記のものが例示できる。具体的には、１）ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミンなどのポリアルキレンポリアミン類またはその誘導体、２）第２級アミン基や第３級アミン基や第４級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、３）ポリビニルアミン、ポリビニルアミジン類、４）ジシアンジアミドーホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、５）ジシアンジアミドージエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン性樹脂、６）エピクロルヒドリンージメチルアミン付加重合物、７）ジメチルジアリルアンモニウムクロライドーＳＯ２共重合物、８）ジアリルアミン塩－ＳＯ２共重合物、９）ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、１０）アリルアミン塩の重合物、１１）ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート４級塩重合物、１２）アクリルアミドージアリルアミン塩共重合物等のカチオン性樹脂。

【００５１】カチオン性化合物は、カチオン性化合物を配合する層の全顔料１００重量部に対し、１～１００重量部、より好ましくは５～５０重量部の範囲で使用することができる。配合量が不十分であると印字耐水性、印字濃度等向上の効果が十分に得られないことがあり、またそれを過多に用いると、得られるインク画像の印字濃度が低下したり、画像のニジミが発生する場合がある。

【００５２】（接着剤；バインダ）接着剤としては、水溶性重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白質類、でんぷん、カルボキシルメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体など並びに水分散性樹脂、例えばスチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、スチレンー酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス等、水性アクリル樹脂、水性ポリエステル樹脂、水性ポリウレタン樹脂等、その他一般に塗工紙分野で公知公用の各種接着剤を、本発明の効果を阻害しない範囲で、インク受容層中に配合することができる。

【００５３】この内、インク受容層中に、バインダの主成分として水溶性重合体特に水酸基を有する水溶性重合体、とりわけポリビニルアルコール（ＰＶＡ）類を、含有すると、これらは顔料粒子との接着力に優れているため皮膜強度の高いインク受容層が得られる。また、その理由は明確ではないが、発明で使用するホウ酸、ホウ酸塩およびシクロデキストリン化合物から成る群から選ばれた少なくとも１種の化合物を含む画像耐光性向上剤は、ＰＶＡ類との共存により特に効果を発揮し得る傾向がある。また、ホウ酸又はホウ酸塩が用いられる場合は、それを部分けん化ＰＶＡと共存させることによりより高い効果が発揮される傾向がある。

【００５４】尚、本発明に用いられるＰＶＡ類とは、完全けん化ＰＶＡ、部分けん化ＰＶＡ及び各種変性ＰＶＡ、例えばアセトアセチル化ＰＶＡ、シリル変性ＰＶＡ、カチオン変性ＰＶＡ、及びアニオン変性ＰＶＡを包含する。ＰＶＡ類は、重合度が高いほど、接着力、耐水

性に優れる傾向があるため、重合度の高いＰＶＡ類を用いることが好ましいが、反面、重合度が高い程粘度が上昇したり、溶解安定性が低下し易いため本発明に用いられるＰＶＡ類の重合度としては、５００～５０００程度のものが好ましく使用される。また、けん化度が高いほど、接着力、耐水性が向上する傾向があるため、高けん化度を有するＰＶＡ類を用いることが好ましいが、反面、高けん化度のＰＶＡ類を用いると、塗工液の粘度が上昇したり、溶解安定性が低下し易い傾向がある。一般にけん化度としては、８０％以上であることが好ましい。上記のように、ホウ酸又はホウ酸塩と併用する場合、ＰＶＡ類はそのけん化度がある程度低い方がよく、この場合、けん化度は、７０～９９％程度であることが好ましい。

【００５５】本発明のインク受容層中の接着剤の配合量は全顔料１００重量部に対し１～２００重量部であることが好ましく、より好ましくは１０～１００重量部である。ここで接着剤の量が過少であると、所望の効果が得られないことがあり、さらに塗工層の強度が不十分になり表面が傷つきやすくなったり、粉落ちが発生することがある。逆に過多であると、得られるインク受容層のインク吸収性が不十分になり、所望のインクジェット記録適性が得られないことがある。

【００５６】（離型剤等）下述するように、転写方式により最外側層を形成する場合、通常の印刷用塗工紙や印刷用キャスト紙製造の際に用いられる離型剤を最外側層用塗布液中に配合することができる。この様な離型剤としては、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸カリウム、オレイン酸アンモニウム等の高級脂肪酸アルカリ塩類；並びにレシチン、シリコーンオイル、シリコーンワックス等のシリコーン化合物が挙げられる。

【００５７】離型剤の配合量は、全顔料１００重量部に対し０．１～５０重量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～３０重量部であり、更に好ましくは１～２０重量部である。ここで配合量が過少であると、離型性改善の効果が不十分になることがあり、またそれが過多であると、得られる最外側層表面の光沢が不十分になったり、インクのハジキや記録濃度の低下を生ずることがある。インク受容層塗工組成物中には白色度、粘度、流動性等を調節するために、一般の印刷用塗工紙やインクジェット用紙に使用されている顔料、消泡剤、着色剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、防腐剤及び分散剤、増粘剤等の各種助剤が適宜添加される。

【００５８】［製造方法］プラスチックフィルムやＲＣ紙等の平滑性の特に高い基材を使用し、特に微細顔料（例えば平均二次粒子径が５００nm以下）を使用した場合に、高光沢性のインク受容層を得ることができる。また、スーパーカレンダー処理（熱スーパー）等によりさらに光沢を向上させることもできる。また、通常の（平滑性のあまり高くない）原紙を基材として使用した場合でも、最外側層を転写方式で形成させることにより光沢を向上させることができる。

【００５９】（転写法）転写方式とは、塗工層を、平滑性を有するキャストドラム（鏡面仕上げした金属、プラスチック、ガラス等のドラム）、鏡面仕上げした金属板、プラスチックシートやフィルム、ガラス板等の鏡面に密着させた状態で乾燥し、平滑な鏡面を塗工層上に写し取ることにより、平滑で光沢のある塗工層表面を得る方法である。

【００６０】（キャスト法）転写方式によりインク受容層（最外側層）を形成する方法としては、塗布液を基材上（下塗り層を設けた場合はその上）に塗工して、該塗布液層が湿潤状態にある間に、これを加熱された鏡面ドラム等に圧接し乾燥して仕上げる方法（ウェットキャスト法）、あるいは塗布液層を一旦乾燥後、再湿潤した後加熱された鏡面ドラム等に圧接、乾燥して仕上げる方法（リウェットキャスト法）を包含する。さらに、加熱された鏡面ドラム等に直接塗工液を塗工した後、これを基材表面（下塗り層を設けた場合は下側層表面）に圧接、乾燥して仕上げる方法（プレキャスト法）も採用することができる。さらに、塗布液を基材上（下塗り層を設けた場合はその表面上）に塗布して、この塗布層をある程度乾燥し、半乾燥の状態にある間に、これを加熱された鏡面ドラム等に圧接、乾燥して仕上げる方法も用いることができる。ここで半乾燥とは、塗工層の流動性はほとんど無くなっているが、水分は多く含んでいる状態を意味し、水分含有量は、塗工層絶乾量に対して２０～４００％（即ち塗工層の絶乾重量１００重量部に対し２０～４００重量部の水分を含む）程度に調整される。

【００６１】塗布液を基材上（下塗り層を設けた場合はその上）に塗工して、塗布層が湿潤状態にある間にこれを加熱された鏡面ドラム等に圧接、乾燥して仕上げる場合、均一で十分な塗工量の塗布液層を得る目的で、塗布液の不動化を促進する方法を採ることもできる。この方法としては、例えば、（１）基材または下塗り層中に、最外側層塗布液の不動化を促進する様なゲル化剤を配合しておく方法、（２）基材または下塗り層上に最外側層塗工液の不動化を促進する様なゲル化剤を塗工・含浸させる方法、（３）最外側層塗布液を塗工した後、塗布液の不動化を促進する様なゲル化剤を、塗布液層の表面に塗工・含浸させる方法、又は（４）最外側層塗布液中に、塗工液が乾燥する過程で不動化が促進されるようなゲル化剤を配合しておく方法などが挙げられる。

【００６２】（フィルム転写法）転写方式によりインク受容層（最外側層）を形成する他の方法としては、フィルム転写法が挙げられる。フィルム転写法には、①塗布液を基材上（下塗り層を設けた場合はその上）に塗工し

て、該塗布液層が湿潤状態にある間に、あるいは一旦乾燥後再湿潤した後、その上に平滑なフィルム又はシートを重ね、そのまま乾燥した後、平滑なフィルム又はシートを剥離する方法、②塗布液を平滑なフィルム又はシート上に塗工して、該塗布液層が湿潤状態にある間に、あるいは一旦乾燥後再湿潤した後、それを基材または下塗り層面を重ね、そのまま乾燥した後、平滑なフィルム又はシートを剥離する方法などがある。また、前記方法①②において、フィルム又はシートを重ねた状態で、乾燥せずあるいは一部乾燥した後（フィルム又はシートが剥離可能な場合）、フィルム又はシートを剥離し、さらに完全に乾燥することもできる。尚、上記②のフィルム転写法による場合、フィルム状に塗布形成したインク受容層の表面に、ホウ酸、ホウ酸塩およびシクロデキストリン化合物から成る群から選ばれた少なくとも１種の化合物からなる画像耐光性向上剤を含有する溶液を塗工し、インク受容層中に含有させることができる。

【００６３】（塗工方法）前述のインク受容層を塗工する場合、ブレードコーター、エアーナイフコーター、ロッドブレードコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スライドコーター等の各種公知の塗工装置を使用できる。受容層最外側層の塗工量は、その内側の下塗層の塗工量により変動するが、一般に、乾燥固形分で１～５０ｇ／m^{2}であることが好ましく、より好ましくは、２～３０ｇ／m^2 であり、更に好ましくは、３～２０ｇ／m^2 である。塗布量が１ｇ／m^2 未満であると、記録した画像の印字濃度や光沢が不十分になることがあり、またそれが５０ｇ／m^2 を越えて多量になると効果は飽和し、コスト的に不利になることがある。

【００６４】［下塗層］インク受容層は２層以上の多層構成にすることができる。最外側層以外の層を下塗層と称する。下塗層は、顔料と接着剤とを主成分として構成される。下塗層中の顔料は、微細顔料を使用してもよいが、粒子径は最外側層で用いたものより大き目のものを使用してもよい。下塗層を２層以上設け、最外側層に隣接する下塗層に微細顔料を用いた場合、少なくとも下塗層の最下層用顔料粒子は、下塗層の最外側層に隣接する層で用いたものより大き目のものを使用するのが好ましい。この場合、吸収容量、吸収速度が高くなる。転写方式を採用せずに高光沢層を得るためには、下塗層表面の平滑性が或る程度高いことが必要であるので、下塗層用顔料粒子の粒子径も１μm以下であることが好ましい。

【００６５】下塗層用顔料としては、具体的には、例えば、カオリン、クレー、焼成クレー、非晶質シリカ（無定形シリカ）、酸化亜鉛、アルミナ（酸化アルミニウム）、水酸化アルミニウム、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、アルミナ、コロイダルシリカ、ゼオライト、合成ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、合成スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント、ハイドロタルサイト、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアナミン系プラスチックピグメント等のように、一般塗工紙製造分野で公知公用の各種顔料が１種、もしくは２種以上の併用により用いることができる。これらの中でも、インク吸収性の高い非晶質シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、ゼオライトを主成分として使用することが好ましい。

【００６６】下塗層用接着剤としては、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、澱粉や酸化澱粉等の各種澱粉類、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体、スチレン－ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、等一般に塗工紙用として用いられている従来公知の接着剤を単独に、あるいは２種以上を併用して用いられる。

【００６７】顔料と接着剤の配合割合は、その種類にもよるが、一般に顔料１００重量部に対し接着剤１～１００重量部、好ましくは２～５０重量部の範囲で調節される。その他、一般塗工紙の製造において使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤が適宜添加される。下塗層中には蛍光染料、着色剤を添加することもできる。

【００６８】下塗層中には、インクジェット記録用インク中の染料成分を定着するために、カチオン性化合物を配合することができる。下塗層中の顔料粒子の粒子径がある程度大きい場合、インク染料は下塗層上に設けられた最外側層中にできるだけ多く定着させることが、印字（記録）濃度を高くするために有効であり、このためには、下塗層中よりも最外側層中にカチオン性化合物を多量に配合することが好ましい。下塗層中の顔料粒子の粒子径が十分小さく、得られる下塗層の透明性が高い場合は、下塗層中でインクが定着されても、印字濃度の低下が少ないので、下塗層中にカチオン性化合物を配合しても問題とならない。

【００６９】上記材料をもって構成される下塗層用組成物は、一般に固形分濃度を５～５０重量%程度に調整し、基材上に乾燥重量２～１００ｇ／m^2 で形成されることが好ましく、より好ましくは５～５０ｇ／m^2 程度であり、更に好ましくは１０～３０ｇ／m^2 程度である。ただし、下塗層を２層以上設ける場合、これらの塗工量は適宜に調整できる。ここで、塗工量が過少であると、インク吸収性が不十分になり、光沢層を設けた際に十分に高い光沢が得られないことがあり、またそれが過多であると、印字濃度が低下したり、塗工層の強度が低下し、粉落ちや傷が付き易くなる場合がある。下塗層用

組成物は、最外側層塗工と同様の各種公知公用の塗工装置により塗工、乾燥させることができる。さらに、必要に応じて下塗層の乾燥後にスーパーキャレンダー、ブラシ掛け等の平滑化処理を施すこともできる。また、下塗層を転写方式にて製造しても良い。

【0070】（インク）本発明のインクジェット記録方法で使用されるインクは、像を形成させる色素と、この色素を溶解あるいは分散する溶媒とを必須成分として含み、必要に応じてさらに各種分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、比抵抗調整剤、pH調整剤、防かび剤、記録材の溶解あるいは分散安定化剤などの各種助剤を適宜含んでいてもよい。インクに使用される記録用色素としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素、分散染料、油性染料及び各種顔料などが挙げられるが、従来公知の記録色素には特に制限なく使用できる。上記色素の含有量は、溶媒成分の種類、インクに要求される特性などにより変動するが、本発明の記録体に用いられるインクにおいても、従来のインク中の配合量、つまり０．１～２０重量%程度の含有量で特に問題はない。

【0071】本発明の記録体に用いられるインクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数１～４のアルキルアルコール類、アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンあるいはケトンアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が２～６個のアルキレングリコール類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（エチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などがある。

【0072】上記は、染料インクについて述べたが、近年顔料タイプのインクも普及してきている。顔料インクは、一般に発色画像の鮮明性において染料インクより劣るが、記録画像の耐水性、耐光性に優れているという長所を有する。顔料インクとは、溶媒、即ち水または／及び有機溶媒に、有機または無機顔料粒子成分を分散させたインクである。

【0073】顔料インク用有機溶媒としては例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数１～４のアルキルアルコール類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が２～６個のアルキレングリコール類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（エチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、（イソ）パラフィン系炭化水素類などが挙げられる。

【0074】上記溶媒の中で、水を主成分とする溶媒を用いたものが水性顔料インクと称され、油性溶媒を主成分としたものが油性顔料インクと称される。顔料インク用有機顔料としては例えば、アゾ系、フタロシアニン系、ペルリン系、イソインドリノン系、イミダゾロン系、ピランスロン系、チオインジゴ系等の顔料が例示でき、無機顔料としては例えば、カーボンブラック、グラファイト、合成酸化鉄黄、透明べんがら、チタンイエロー、モリブテートオレンジ、亜酸化銅、コバルトブルー、群青、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ（イエローインク）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ（シアンインク）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ（マゼンタインク）等の顔料が例示できる。

【0075】前記顔料インク用分散剤としては、各種界面活性剤、低分子量分散剤、親水性官能基と疎水性官能基を有する樹脂系の分散剤が用いられる。またインクの粘度を調節する目的や定着性を向上させる目的で水性樹脂を添加することもできる。前記顔料と分散剤を溶液中に配合し、ペイントシェーカー、サンドミル等の分散機を用いて顔料粒子を微細な分散粒子に粉砕し、孔径１．０μm以下のフィルターを用いて粗大粒子を沪過除去し、顔料インクとする方法が通常採用されている。顔料インクの固形分濃度は、特に限定はないが、一般に０．５～３０重量%である。また顔料インク中に分散された顔料の粒子径は一般に５０nm～５００nm程度である。

【0076】

【実施例】本発明を下記実施例により具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の部および%は特に断らない限り、それぞれ固形分重量部および重量%を示す。下記実施例及び比較例に用いられる基材及び微細顔料粒子、は下記方法に調製された。

【0077】<u>基材の作製</u>

〔支持体Ａ〕木材パルプ（ＬＢＫＰ；ＣＳＦ５００ml）１００部、アンシレックス（焼成カオリン）１０部、市販サイズ剤０．０５部、硫酸バンド１．５部、湿潤紙力剤０．５部、澱粉０．７５部よりなる濃度０．５%のパルプスラリーを調製した。このパルプスラリーを長網抄

紙機にて抄紙し、ドライヤー、マシンカレンダーを通し、坪量１２０ｇ／ｍ^2 、緊度０．８０の紙基材（支持体Ａ）を製造した。この支持体Ａのステキヒトサイズ度は１０秒であった。

【００７８】〔支持体Ｂ〕ＣＳＦ（ＪＩＳ　Ｐ－８１２１）２５０mlまで叩解した針葉樹晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）と、ＣＳＦ２８０mlまで叩解した広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）とを、重量比２：８の割合で混合し、濃度０．５％のパルプスラリーを調製した。このパルプスラリー中にパルプ絶乾重量に対しカチオン化澱粉２．０％、アルキルケテンダイマー０．４％、アニオン化ポリアクリルアミド樹脂０．１％、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂０．７％を添加し、十分に撹はんして分散させた。上記組成のパルプスラリーを長網マシンで抄紙し、ドライヤー、サイズプレス、マシンカレンダーを通し、坪量１８０ｇ／ｍ^2 、緊度１．０ｇ／cm^3 の紙基材（支持体Ｂ）を製造した。上記サイズプレス工程に用いたサイズプレス液は、カルボキシル変性ポリビニルアルコールと塩化ナトリウムとを２：１の重量比で混合し、これを水に加えて加熱溶解し、濃度５％に調製したもので、これを紙の両面にトータルして２５cc塗布して支持体Ｂを得た。

【００７９】〔支持体Ｃ〕前記支持体Ｂの両面にコロナ放電処理を施した後、その表面（フェルト面）にバンバリーミキサーで混合分散した下記組成のポリオレフィン樹脂組成物（１）（表面用樹脂組成物）をＴ型ダイを有する溶融押し出し機（溶融温度３２０℃）を用いて塗布し、塗工量が２５ｇ／ｍ^2 になるようにして塗工し、またその裏面（ワイヤー面）に、下記組成のポリオレフィン樹脂組成物（２）（裏面用樹脂組成物）を、塗工量が２０ｇ／ｍ^2 になるように前記と同様に塗布し、フェルト側を鏡面クーリングロールにより、またワイヤー側を粗面のクーリングロールにより冷却固化した。

【００８０】次に、表面被覆層面上にコロナ放電処理を施した後、下記組成のアンカー層を乾燥重量で０．３ｇ／ｍ^2 になるようグラビアコーターにて塗工した。得られた支持体Ｃは、表面側の平滑度（王研式、Ｊ．ＴＡＰＰＩ　Ｎｏ．５）が６０００秒であり、その不透明度（ＪＩＳ　Ｐ８１３８）は９３％であった。

【００８１】ポリオレフィン樹脂組成物（１）

長鎖型低密度ポリエチレン樹脂（密度０．９２６ｇ／cm^3 、メルトインデックス２０ｇ／１０分）３５部、低密度ポリエチレン樹脂（密度０．９１９ｇ／cm^3、メルトインデックス２ｇ／１０分）５０部、アナターゼ型二酸化チタン（Ａ－２２０；石原産業製）１５部、ステアリン酸亜鉛０．１部、酸化防止剤（Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０；チバガイギー製）０．０３部、群青（青口群青Ｎｏ．２０００；第一化成製）０．０９部、蛍光増白剤（ＵＶＩＴＥＸ　ＯＢ；チバガイギー製）０．３部

ポリオレフィン樹脂組成物（２）

高密度ポリエチレン樹脂（密度０．９５４ｇ／cm^3 、メルトインデックス２０ｇ／１０分）６５部、低密度ポリエチレン樹脂（密度０．９２４ｇ／cm^3 、メルトインデックス４ｇ／１０分）３５部

アンカー層

ゼラチン（新田ゼラチン製、商標：Ｇ０２８２Ｋ）１００部、界面活性剤花王製、商標：エマールＥ２７Ｃ）０．００５部

【００８２】微細顔料の調製

〔微細顔料Ａ〕市販沈降法シリカ（トクヤマ社製、商標：ファインシール　Ｘ－４５、平均一次粒子径：約１０nm、平均二次粒子径：約４．５μｍ）をサンドグラインダーにより水分散粉砕した後、さらにナノマイザー（ナノマイザー社製、商品名：ナノマイザー）を用いて粉砕分散する工程を繰り返し、平均二次粒子径が８０nmの微細粒子を含む１２％分散液Ａを調製した。

【００８３】〔微細顔料Ａ１〕市販沈降法シリカ（トクヤマ社製、商標：ファインシール　Ｘ－４５、平均一次粒子径：約１０nm、平均二次粒子径：約４．５μｍ）をサンドグラインダーにより水分散粉砕した後、さらにナノマイザー（ナノマイザー社製、商品名：ナノマイザー）を用いて粉砕分散する工程を繰り返し、平均二次粒子径が５０nmの粒子を含む１２％分散液を調製した。この分散液にカチオン性樹脂（住友化学社製、商標：スミレッツレジン＃１００１）１０部を添加し、顔料の凝集と分散液の増粘を生起させた。この分散液に再度、ナノマイザーを用いる粉砕分散工程を繰り返し施して、平均二次粒子径（凝集粒子径）が１００nmの粒子を含む１０％分散液Ａ１を調製した。

【００８４】〔微細顔料Ａ２〕市販沈降法シリカ（トクヤマ社製、商標：ファインシール　Ｘ－４５、平均一次粒子径：約１０nm、平均二次粒子径：約４．５μｍ）をサンドグラインダーにより水分散粉砕し、平均二次粒子径が１μｍの粒子を含む１２％分散液を調製した。この分散液にカチオン性樹脂（住友化学社製、商標：スミレッツレジン＃１００１）１０部を添加し、顔料の凝集と分散液の増粘を生起させた。この分散液に再度、サンドグラインダーを用いる粉砕分散工程を繰り返し施して、平均二次粒子径（凝集粒子径）が１．０μｍの粒子を含む１０％分散液Ａ２を調製した。

〔微細顔料Ａ３〕市販沈降法シリカ（トクヤマ社製、商標：ファインシール　Ｘ－４５、平均一次粒子径：約１０nm、平均二次粒子径：約４．５μｍ）をサンドグラインダーにより水分散粉砕した後、ナノマイザーを用いて粉砕分散を繰り返し、分散後、平均二次粒子径が８０nmからなる１０％分散液を調製した。該分散液にカチオン性樹脂としてジアリルジメチル４級アンモニウム塩酸塩（センカ社製、商標：ユニセンスＣＰ－１０３）１０部を添加し、顔料の凝集と分散液の増粘を起こさせた。再度、ナノマイザーを用いて粉砕分散を繰り返し、平均二

次粒子径（凝集粒子径）が２５０nmからなる８％分散液Ａ３を調製した。

【００８５】〔微細顔料Ｂ〕市販ゲル法シリカ（グレースデビソン社製、商標：サイロジェットＰ６１２、平均一次粒子径：約１０nm、平均二次粒子径：約７．５μｍ）をサンドグラインダーにより水分散粉砕した後、さらにナノマイザー（ナノマイザー社製、商標：ナノマイザー）を用いて粉砕分散する工程を繰り返し、平均二次粒子径が３００nmの粒子を含む１５％分散液Ｂを調製した。

【００８６】〔微細顔料Ｃ１〕市販フュームドシリカ（トクヤマ（株）社製、商標：レオロシールＱＳ－３０、比表面積３００m^2／ｇ、平均一次粒子径：約１０nm）をサンドグラインダーにより水分散粉砕した後、ナノマイザーを用いて粉砕分散する工程を繰り返し、平均二次粒子径が８０nmの粒子を含む１２％分散液を調製した。この分散液にカチオン性樹脂（住友化学社製、商標：スミレッツレジン＃１００１）１０部を添加し、顔料の凝集と分散液の増粘を生起させた。再度、この分散液にナノマイザーを用いて粉砕分散工程を繰り返し施して、平均二次粒子径（凝集粒子径）が１００nmの粒子を含む１０％分散液Ｃ１を調製した。

〔微細顔料Ｃ２〕市販フュームドシリカ（トクヤマ社製、商標：レオロシールＱＳ－３０、比表面積３００m^2／ｇ、平均一次粒子径：約１０nm）をサンドグラインダーにより水分散粉砕した後、ナノマイザー（ナノマイザー社製）を用いて粉砕分散を繰り返し、分級後平均二次粒子径が８０nmからなる１０％分散液を調製した。分散液にカチオン樹脂としてジアリルジメチル４級アンモニウム塩酸塩（センカ社製、商標：ユニセンスＣＰ－１０３）１０部を添加し、顔料の凝集と分散液の増粘を起こさせた。再度、ナノマイザーを用いて粉砕分散を繰り返し、平均二次粒子径（凝集粒子径）が２５０nmからなる８％分散液Ｃ２を調製した。

【００８７】〔微細顔料Ｄ〕市販アルミナ（住友化学（株）社製、商標：ＡＫＰ－Ｇ０１５、γ結晶形、平均二次粒子径：約２μｍ）をサンドグラインダーにより水分散粉砕した後、ナノマイザーを用いて粉砕分散を繰り返し施して、平均二次粒子径が１３０nmの粒子を含む１０％分散液Ｄを調製した。

【００８８】実施例１

支持体Ｂに、下記塗工液（１）を塗工量が５ｇ／m^2 となるようにダイコーターで塗工し、乾燥して、本発明のインクジェット記録体を製造した。

【００８９】〔塗工液（１）〕微細顔料Ｃ２１００部、シリル変性ポリビニルアルコール（クラレ社製、商標：ＰＶＡ　Ｒ－１１３０）３５部、ピロカテコール－３，５－ジスルホン酸ナトリウム（関東化学社製、別名：タイロン、以下タイロンと称する）５部を混合物し、濃度８％に調整した水性塗工液。

【００９０】実施例２

実施例１の塗工液（１）よりなるインク受容層を設ける前に、支持体Ｂに下記塗工液（２）を塗工量が１５ｇ／m^2 となるようにダイコーターにより塗工し、乾燥した。次いで塗工液（１）を実施例１と同塗工量にて塗工し、乾燥して、本発明のインクジェット記録体を製造した。

【００９１】〔塗工液（２）〕ゲル法シリカ（グレースデビソン社製、商品名：サイロジェットＰ４０３、平均一次粒子径：約１３nm、平均二次粒子径：３μｍ）１００部にシリル変性ポリビニルアルコール（クラレ社製、商標：ＰＶＡ　Ｒ－１１３０）３５部を混合し、濃度１５％に調整した水性塗工液。

【００９２】実施例３

支持体Ｂを支持体Ｃに変更したことを除きその他は、実施例２と同様にして本発明のインクジェット記録体を製造した。

【００９３】実施例４

ＰＥＴフィルム（東レ社製、商品名：ルミラーＴ５０μｍ）に、塗工液（１）のピロカテコール－３，５－ジスルホン酸ナトリウムをサリチル酸ナトリウム（関東化学社製）に変更した塗工液を塗工量が５ｇ／m^2 となるようにダイコーターで塗工し、乾燥した。次いで、前記塗工液（２）を塗工量が１５ｇ／m^2 となるようにダイコーターで塗工し、乾燥して、インクジェット記録層を得た。次いで、支持体Ｂ上に塗工液（２）を、塗工量が１０ｇ／m^2 となるようにバーコーターにて塗工し、この塗工面と上記インクジェット記録層の塗工面とを貼り合わせ、乾燥し、ＰＥＴフィルムを剥がし、本発明のインクジェット記録体を製造した。

【００９４】実施例５

塗工液（１）に塩化カルシウム（関東化学社製）３部を加えたことを除き、その他は実施例３と同様にして本発明のインクジェット記録体を製造した。

【００９５】実施例６

実施例３において塗工液（２）のかわりに下記塗工液（３）を、塗工液（１）のかわりに下記塗工液（４）を用いて本発明のインクジェット記録体を製造した。

【００９６】〔塗工液（３）〕ゲル法シリカ（グレースデビソン社製、商標：サイロジェット７０３Ａ、平均一次粒子径：約１０～１５nm、平均二次粒子径：３００nm）１００部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、商標：ＰＶＡ－１４０Ｈ）２５部、ｐ－ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム（関東化学製）１０部を混合物し、濃度１５％に調整した水性塗工液。

【００９７】〔塗工液（４）〕微細顔料Ｃ２１００部、シリル変性ポリビニルアルコール（クラレ社製、商標：ＰＶＡ　Ｒ－１１３０）３５部、ｐ－ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム（関東化学社製）７部を混合し、濃度８％に調整した水性塗工液。

【0098】実施例7
塗工液（3）のゲル法シリカをアルミナ変性ゲル法シリカ（グレースデビソン社製、商標：WSSG－1CA、平均二次粒子径：1μm）に変更したことを除き、その他は実施例6と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

【0099】実施例8
支持体Cをポリプロピレン合成紙（王子油化社製、商標：GWG－140）に変更し、塗工液（3）、（4）中のp－ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム10部をアルブチン（東京化成工業社製）15部に変更したことを除き、その他は、実施例6と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

【0100】比較例1
タイロンを除いたことを除き、その他は実施例3と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

【0101】比較例2
微細顔料C2を微細顔料A3に変更したことを除き、その他は実施例3と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

【0102】比較例3
タイロンをベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（城北化学社製、商標：JF－77）に変更したことを除き、その他は実施例3と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

【0103】比較例4
タイロンをヒンダードアミン系光安定剤（チバガイギー社製、商標：チヌビン144）に変更したことを除き、その他は実施例3と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

【0104】比較例5
微細顔料C2の調製においてカチオン性樹脂添加後の粉砕分散で平均二次粒子径を700nmとしたことを除き、その他は実施例3と同様にしてインクジェット記録体を製造した。

【0105】〔評価方法〕上記実施例、及び比較例の各々で得られたインクジェット記録体のインク吸収性、印字濃度、印字光沢性、画像耐光性および印字耐水性を以下に示す方法で評価した。なお、印字にはエプソン社製プリンター（モデル：PM－770C）を用いた。

【0106】〔インクの吸収性〕A4サイズの上質紙の真ん中に10×10cm² 四方の本発明インクジェット記録体を貼り付け、インク吐出量が15g／m² となるようにブラックインクをベタ印字し、インクが印字部からあふれる様子を観察する。実際には、印字部に上質紙を貼り合わせ、インクが全く転写しなくなるまでの時間を測定した。

◎：1秒未満
○：1秒以上～5秒未満
△：5秒以上～1分未満
×：1分以上

【0107】〔印字濃度〕黒ベタ部の印字濃度をマクベス反射濃度計（Macbeth社製、商品名：RD－914）を用いて測定した。

【0108】〔印字光沢性〕表面の光沢性は記録面に対して20度の角度から目視により評価した。

◎：カラー写真並の高い光沢性あり。
○：カラー写真よりは劣るが、高い光沢性あり。
△：光沢性あり。
×：光沢性に劣る。

【0109】〔画像耐光性〕評価には市販のインクジェットプリンター（エプソン社製、モデル：PM－770C）使用し、評価用画像として「高繊細カラーディジタル標準画像データ（ISO／JIS－SCID）、日本規格協会発行」のN1A、ポートレートを使用した。得られた印字物をキセノン灯式FADE－O－METER（ATLAS ELECTRIC DEVICES Co．社製、モデル：CI35F）を用い、63℃、相対湿度50％の条件で50時間連続処理した。未処理の画像と比較し、耐光性のレベルを下記のように評価した。

◎：殆ど退色しなかった。
○：僅かに退色しているが、使用可能なレベル。
△：退色し、色バランスが崩れているが、使用可能なレベル。
×：退色し、色バランスが大きく崩れている。使用不可能なレベル。

【0110】〔印字部の耐水性〕記録体に印字し、24時間放置後、印字部に水滴を落として1分後にふき取った。水滴を落とした部分の状態を目視で観察した。

◎：インクの滲みがない。
○：若干インクの滲みが認められるのみで良好。
△：インクの滲みがあるが、実用上耐えられるレベル。
×：インクの滲みがあり、実用上問題がある。

【0111】
【表1】

	吸収性	印字濃度	印字光沢性	画像耐光性	印字耐水性
実施例1	△	2.25	○	○	○
実施例2	◎	2.10	△	○	○
実施例3	◎	2.15	○	○	○
実施例4	◎	2.45	◎	△	○
実施例5	◎	2.10	○	◎	○
実施例6	◎	2.35	◎	◎	○
実施例7	○	2.25	◎	◎	◎
実施例8	◎	2.35	◎	○	○
比較例1	◎	2.30	○	×	○
比較例2	◎	1.85	×	◎	○
比較例3	△	1.95	△	×	○
比較例4	△	2.00	△	×	○
比較例5	◎	1.55	×	◎	○

【０１１２】表１の結果から明らかなように、平均二次粒子径３００nm以下のフュームドシリカとフェノール系化合物を含有させた実施例１～８の記録体は、印字濃度および光沢性が高く、かつ画像耐光性が良好だった。特に２層以上の記録層を設けた実施例２～８は吸収性が良好で、画質に優れていた。また、フェノール系化合物としてヒドロキノン誘導体、ピロカテコール誘導体、フェノールスルホン酸塩を選択した実施例１～３，５～８は特に耐光性に優れていた。一方、耐光性向上剤を含有しない比較例１、一般的な紫外線吸収剤を含有させた比較例３および光安定化剤を含有させた比較例４は耐光性が、またフュームドシリカを使用しない比較例２およびフュームドシリカの平均二次粒径が３００nmを超える比較例５は、印字濃度および光沢性が著しく劣り、目的とする記録体が得られなかった。

【０１１３】比較例６

支持体Ｃの表面上に、下記組成の下塗層塗布液をダイコーターを用いて、乾燥重量が２０ｇ／m² になるように、塗工し乾燥した。次に、下記最外側層用塗布液を、上記下塗り層上に、ダイコーターを用いて、乾燥重量が６ｇ／m² になるように、塗工し乾燥した。

【０１１４】下塗層用塗工液（固形分濃度１２％）

・シリカ微細顔料Ｂ　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１７部

最外側層用塗工液（固形分濃度１０％）

・シリカ微細顔料Ｃ１　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１５部

【０１１５】実施例９～１２

実施例９～１２の各々において、比較例６と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、その最外側層上に、ホウ酸の４％水溶液を、固形分付着重量が０．２５、０．５、１．０、又は５．０ｇ／m² になるように、バーコーターを用いて塗布し、乾燥した。

【０１１６】実施例１３

比較例６と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、下記組成の最外側層用塗布液を用いて最外側層を形成した。

最外側層用塗工液（固形分濃度７％）

・シリカ微細顔料Ｃ　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１５部

・ホウ酸　０．２５部

【０１１７】実施例１４

比較例６と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、その最外側層上に、ホウ砂（四ホウ酸ナトリウム＋水和物）の４％水溶液を、固形分付着重量が０．５ｇ／m² になるように、バーコーターを用いて塗工し、乾燥した。

【０１１８】実施例１５～１８

実施例１５～１８の各々において、比較例６と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、その最外側層上に、γ－シクロデキストリンの１０％水溶液を、固形分付着重量が０．２５、０．５、１．０、又は５．０ｇ／m² になるように、バーコーターを用いて塗工し、乾燥した。

【０１１９】実施例１９

比較例６と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、その最外側層を、下記組成の最上層用塗布液を用いて形成した。

最外側層用塗工液（固形分濃度１０％）

・シリカ微細顔料Ｃ　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１５部

・γ－シクロデキストリン　１．０部

【０１２０】実施例２０

比較例６において作製したインクジェット記録体の最外側層上に、β－シクロデキストリンの１％水溶液を、固形分付着重量が０．２５ｇ／m^2 になるように、バーコーダーで塗工し、乾燥した。

【０１２１】比較例７

支持体Ａの表面上に、下記組成の下塗層①用塗工液を、固形分付着重量が１０ｇ／m^2 になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、下記下塗上層②用塗工液を、上記の下塗下層①上に固形分付着重量が５ｇ／m^2 になるように、エアーナイフコーターで塗工し、乾燥した。次に、下記組成の最外側層用塗工液をロールコーターにて塗工し、直ちに表面温度９５℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録体を得た。このときの最外側層の塗工量は固形分重量で、３ｇ／m^2 であった。

【０１２２】下塗下層①用塗工液（固形分濃度１５％）

・合成シリカ（商標：ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、平均二次粒子径６．０μｍ、平均一次粒子径１５nm）７０部

・ゼオライト（商標：トヨビルダー；トーソー製、平均粒子径１．５μｍ）３０部

・シリル変性ポリビニルアルコール（商標：Ｒ１１３０；クラレ製）２０部

下塗上層②用塗工液（固形分濃度１２％）

・シリカ微細顔料Ａ　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１１７；クラレ製）１５部

最外側層用塗工液（固形分濃度１２％）

・シリカ微細顔料Ａ　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１１７；クラレ製）２５部

・ステアリン酸アミド　２部

【０１２３】実施例２１

比較例７において得られたインクジェット記録体の最外側層上に、ホウ酸の４％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。

【０１２４】実施例２２

比較例７において得られたインクジェット記録体の最外側層上に、γ－シクロデキストリンの１０％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。

【０１２５】比較例８

支持体Ａの表面上に、下記組成の下塗層用塗工液を、乾燥付着重量が１２ｇ／m^2 になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、下記組成の最外側層用塗工液を、上記の下塗層上にエアーナイフコーターで塗工し、冷風で２０秒乾燥し、半乾燥状態にした後（塗工層絶乾量に対する水分含有率１５０％）、表面温度が１００℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録体を得た。このときの最外側層の塗工量の固形分付着重量は、６ｇ／m^2 であった。

【０１２６】下塗層用塗工液（固形分濃度１５％）

・合成シリカ（商標：ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、平均二次粒子径６．０μｍ、平均一次粒子径１５nm）７０部

・ゼオライト（商標：トヨビルダー；トーソー製、平均粒子径１．５μｍ）３０部

・シリル変性ポリビニルアルコール（商標：Ｒ１１３０；クラレ製）２０部

最外側層用塗工液（固形分濃度１２％）

・シリカ微細顔料Ａ１　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１１７；クラレ製）１５部

・ステアリン酸アミド　２部

【０１２７】実施例２３

比較例８のインクジェット記録体の最外側層上に、ホウ酸の４％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。

【０１２８】実施例２４

比較例８のインクジェット記録体の最外側層上に、γ－シクロデキストリンの１０％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。

【０１２９】比較例９

成形面として利用するＰＥＴフィルム（東レ社製、商品名：ルミラーＴ５０μｍ）の表面上に、下記組成の塗工液②を固形分付着重量が５ｇ／m^2 となるようにダイコーターにて塗工・乾燥し、さらにこの塗工層上に、下記組成の塗工液①を、固形分付着重量が１０ｇ／m^2 となるようにダイコーダーにて塗工・乾燥した。次に、支持体Ｂの表面上に、前記塗工液①を固形分付着重量が２ｇ／m^2 となるようにバーコーターにて塗工し、これを上記したＰＥＴフィルムの塗工面に貼り合わせて乾燥した後、ＰＥＴフィルムを剥離して、インクジェット記録体を製造した。

【０１３０】塗工液①（固形分濃度１２％）

・シリカ微細顔料Ｂ　１００部

・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１７部

塗工液②（固形分濃度１０％）
・シリカ微細顔料Ａ１　１００部
・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１５部
【０１３１】実施例２５
比較例９と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、ＰＥＴフィルム上に、塗工液②を塗工・乾燥後、塗工液②の塗工層上にホウ酸の４％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、ただちに（乾燥前に）塗工液①をダイコーターにて塗工・乾燥した。
【０１３２】実施例２６
比較例９と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、ＰＥＴフィルム上に、塗工液②を塗工・乾燥後、塗工液②の塗工層上に、γ－シクロデキストリンの１０％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるようにバーコーターで塗工し、ただちに（その乾燥前に）、塗工液①をダイコーターにて塗工・乾燥した。
【０１３３】比較例１０
下記組成の塗工液①を、支持体Ａの表面上に、乾燥重量が１０ｇ／m^2 になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥して下塗り層を形成した。
塗工液①（固形分濃度１８％）
・合成シリカ（商標：ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、平均二次粒子径６．０μｍ、平均一次粒子径１５nm）１００部
・シリカ変性ポリビニルアルコール（商標：Ｒ１１３０；クラレ製）２０部
・カチオン性樹脂（センカ（株）社製、商標：ＣＰ１０３）１５部
・カチオン性樹脂（日華化学（株）製、商標：ネオフィックスＥ１１７）５部
【０１３４】次に、下記組成の塗工液②を、上記の下塗層上にロールコーターを用いて塗工した後、ただちに（乾燥前に）この塗工層を、表面温度が８５℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、形成された最外側層を離型させて光沢タイプのインクジェット記録体を得た。このときの光沢最外側層の塗工層は固形分重量で、８ｇ／m^2 であった。
塗工液②（固形分濃度２５％）
・ガラス転移点７５℃のスチレン－２－メチルヘキシルアクリレート共重合体エマルジョン（平均粒子径４０nm）３０部
・コロイダルシリカ（平均粒子径３０nm）７０部
・増粘・分散剤（アルキルビニルエーテル・マレイン酸誘導体共重合体）５部
・離型剤（レシチン）１．５部
【０１３５】実施例２７
比較例８のインクジェット記録体の最外側層上に、ホウ酸の４％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。
【０１３６】実施例２８
比較例８のインクジェット記録体の最外側層上に、γ－シクロデキストリンの１０％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。
【０１３７】実施例２９
支持体Ｃ上に、下記組成の下塗層塗工液をダイコーターにて乾燥付着重量が２０ｇ／m^2 になるように、塗工し乾燥した。次に、上記下塗層上に、下記組成の最外側層用塗工液を、ダイコーターにて乾燥付着重量が６ｇ／m^2 になるように、塗工し乾燥した。次いで最外側層上に、ホウ酸の４％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。
【０１３８】下塗層用塗工液（固形分濃度１２％）
・シリカ微細顔料Ｂ　１００部
・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１７部
最外側層用塗工液（固形分濃度１０％）
・アルミナ微細顔料Ｄ　１００部
・ポリビニルアルコール（商標：ＰＶＡ１３５；クラレ製）１５部
【０１３９】実施例３０
実施例２９と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、ホウ酸水溶液の代わりに、γ－シクロデキストリンの１０％水溶液を、固形分付着重量が１．０ｇ／m^2 になるように、バーコーターで塗工し、乾燥した。
【０１４０】実施例３１
実施例２９と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、最外側層用塗工液において、アルミナ微細顔料Ｄの代わりに、シリカ微細顔料Ａ１を用いた。
【０１４１】実施例３２
実施例３０と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、最外側層用塗工液において、アルミナ微細顔料Ｄの代わりに、シリカ微細顔料Ａ１を用いた。
【０１４２】実施例３３
実施例２９と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、最外側層用塗工液において、アルミナ微細顔料Ｄの代わりに、シリカ微細顔料Ａ２を用いた。
【０１４３】実施例３４
実施例３０と同様にしてインクジェット記録体を作製した。但し、最外側層用塗工液において、アルミナ微細顔料Ｄの代わりに、シリカ微細顔料Ａ２を用いた。
【０１４４】比較例１１
支持体Ａの表面上に下記組成の塗工液①を、乾燥付着重量が１０ｇ／m^2 になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥してインクジェット記録体を作製した。
塗工液①（固形分濃度１８％）
・合成シリカ（ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、

平均二次粒子径6.0μm、平均一次粒子径15nm)100部
・シリル変性ポリビニルアルコール(商標:R1130;クラレ製)20部
・カチオン性樹脂(センカ(株)社製、商標:CP103)15部
・カチオン性樹脂(日華化学(株)製、商標:ネオフィックスE117)5部

【0145】比較例12
支持体Bをそのままインクジェット記録体として用いた。

【0146】前記実施例9～34及び比較例6～12において作製されたインクジェット記録用紙の品質を下記の方法により評価した。

【0147】(評価方法)実施例、比較例で得られたインクジェット記録体の画像耐光性、印字濃度、画像耐水性を以下に示す方法で評価した。なお、印字には①エプソン社製プリンター(モデル:PM-750C)を用いた。耐光性評価には②ヒューレットパッカード社製プリンター(モデル:DJ970Cxi)も合わせて用いた。

【0148】〔画像耐光性〕ISO-400の画像(「高精細カラーディジタル標準画像データISO/JIS-SCID」、p13、画像名称:果物かご、p14、画像名称:キャンドル、財団法人 日本規格協会発行)を光沢紙モードで印字(前記プリンター①および②使用)し、得られた2種の印字サンプルをキセノン灯式FADE-O-METER(ATLAS ELECTRIC DEVICES Co. 社製、モデル:C135F)を用い、63℃、50%、50時間の条件下の耐光試験に供した。2種類の画像を未処理の画像と比較し、耐光性のレベルを下記8クラスに評価した。
◎　:殆ど退色しなかった。
◎-:◎と○の中間的レベル。
○　:僅かに退色しているが、使用可能なレベル。
○-:○と△の中間的レベル。
△　:退色し、色バランスが崩れているが、かろうじて使用可能なレベル。
△-:△と×の中間的レベル。
×　:退色し、色バランスが大きく崩れており、使用不可能なレベル。
××:退色の程度が著しい。

【0149】〔ベタ印字部の均一性〕前記①を用いて、シアンインクとマゼンタインクの2色混合のベタ印字部を形成し、その印字ムラ(濃淡ムラ)を目視にて下記5クラスに評価した。
◎　:印字ムラは全く見られず極めて良好なレベル。
○　:印字ムラがほとんど見られず良好なレベル。
○-:印字ムラが若干あるが、実用上ほとんど問題とならないレベル。
△　:印字ムラがややあり、実用上やや問題となるレベル。
×　:印字ムラが大きく、実用上問題となるレベル。

【0150】〔印字ニジミ〕前記①を用いてブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各色インクのベタ印字部を、境界部が互いに接する様に印字し、境界におけるニジミを目視にて下記5クラスに評価した。
◎　:ニジミは全く見られず極めて良好なレベル。
○　:ニジミがほとんど見られず良好なレベル。
○-:ニジミが若干あるが、実用上ほとんど問題とならないレベル。
△　:ニジミがやや目立ち、実用上やや問題となるレベル。
×　:ニジミが目立ち、実用上問題となるレベル。

【0151】〔印字濃度〕前記①にて印字した黒ベタ部の印字濃度を、マクベス反射濃度計(Macbeth, モデル:RD-920)を用いて測定した。表中に示した数字は3回測定の平均値である。

【0152】〔印字耐水性〕インクジェット記録体に印字した後、これを24時間放置後、その上に水滴を落とし、1分後に水滴を拭き取り、水滴に浸せきされた部分の状況を観察して下記4クラスに評価した。
◎　:インクが殆どとれなかった。
○　:インクが僅かにとれたが実用上は全く問題とならないレベル。
○-:インクの一部がとれたが実用上はほとんど問題とならないレベル。
×　:インクの色落ちが大きく、実用上問題となるレベル。

【0153】〔白紙光沢度〕JIS-P8142に準じて白紙部の75°光沢を測定した。

【0154】上記試験結果を表2及び表3に示す。

【0155】

【表2】

【0156】

【表3】

	基材	材料	配合法	含有量 g/m²	耐光性		印字品位				白紙光沢度
					①	②	均一性	耐ニジミ性	印字濃度	印字耐水性	
比較例6	C	－	－	0	××	××	◎	◎	2.45	◎	50
実施例9	C	ホウ酸	含浸	0.25	○	○	◎	◎	2.45	◎	50
実施例10	C	ホウ酸	含浸	0.5	◎	◎	◎	◎	2.40	◎	50
実施例11	C	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	○	○	2.35	◎	50
実施例12	C	ホウ酸	含浸	5.0	◎	◎	○－	○－	2.20	◎	40
実施例13	C	ホウ酸	混合	0.25	○－	○－	◎	◎	2.40	◎	40
実施例14	C	ホウ砂	含浸	0.5	○	○	◎	◎	2.40	◎	50
実施例15	C	γCD	含浸	0.25	△－	△	◎	◎	2.45	◎	50
実施例16	C	γCD	含浸	0.5	○－	○	◎	◎	2.40	◎	50
実施例17	C	γCD	含浸	1.0	○	◎	○－	○－	2.35	○	50
実施例18	C	γCD	含浸	5.0	○	◎	△	△	2.20	○－	50
実施例19	C	γCD	混合	1.0	○	◎	○－	○－	2.30	○－	45
実施例20	C	βCD	含浸	0.25	△－	△	◎	◎	2.40	◎	50
比較例7	A	－	－	0	×	×	◎	◎	2.20	○	70
実施例21	A	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	◎	◎	2.20	○	70
実施例22	A	γCD	含浸	1.0	○	◎	◎	◎	2.20	○	70

	基材	材料	配合法	含有量 g/m²	耐光性 ①	耐光性 ②	印字品位 均一性	印字品位 耐ニジミ性	印字品位 印字濃度	印字品位 印字耐水性	白紙光沢度
比較例8	A	－	－	0	×	×	◎	◎	2.10	◎	75
実施例23	A	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	◎	◎	2.10	◎	75
実施例24	A	γCD	含浸	1.0	○	◎	◎	◎	2.10	◎	75
比較例9	B	－	－	0	×	×	◎	◎	2.55	◎	75
実施例25	B	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	◎	◎	2.55	◎	75
実施例26	B	γCD	含浸	1.0	○	◎	◎	◎	2.55	◎	75
比較例10	B	－	－	0	△－	△－	◎	◎	1.85	◎	70
実施例27	B	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	◎	◎	1.85	◎	70
実施例28	B	γCD	含浸	1.0	○	◎	◎	◎	1.85	◎	70
実施例29	C	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	◎	◎	2.50	○	70
実施例30	C	γCD	含浸	1.0	○	◎	◎	◎	2.50	○	70
実施例31	C	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	◎	◎	2.25	○	40
実施例32	C	γCD	含浸	1.0	○	◎	◎	◎	2.25	○	40
実施例33	C	ホウ酸	含浸	1.0	◎	◎	◎	◎	2.00	○	30
実施例34	C	γCD	含浸	1.0	○	◎	◎	◎	2.00	○	30
比較例11	A	－	－	0	△	△	◎	◎	1.55	◎	5
比較例12	A	－	－	0	△－	△－	×	×	1.25	×	8

【0157】表２及び表３から明かなように、本発明のインクジェット記録体上に形成されたインク画像は、良好な耐光性を有し、その画像色濃度、均一性、耐ニジミ性、耐水性も満足できるものであった。

【0158】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録体は、それに記録されたインク画像の耐光性を著く向上させ得るものであるその他の画像性能も満足できるものである。従って、本発明のインクジェット記録体は、高い実用性を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者　大島　一晃
東京都江東区東雲１丁目10番６号　王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者　向吉　俊一郎
東京都江東区東雲１丁目10番６号　王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者　土田　哲夫
兵庫県尼崎市常光寺４丁目３番１号　王子
製紙株式会社尼崎研究センター内

Ｆターム(参考)　2H086 BA15 BA31 BA33 BA34 BA35
BA38 BA41 BA45